

Title	有機導体の低次元電子：その基本的性質と最近の発展(第55回物性若手夏の学校(2010年度),講義ノート)
Author(s)	鹿児島, 誠一
Citation	物性研究 (2011), 95(4-5): 463-475
Issue Date	2011-01-05
URL	http://hdl.handle.net/2433/169407
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

有機導体の低次元電子：その基本的性質と最近の発展

鹿児島誠一 明治大学理工学部物理学科

概要

物性物理の主要な対象のひとつは有機分子性物質である。その源流は1950年代の「有機化学合成で半導体を」という日本の化学者グループの目論見と、1960年代の「室温を超える超伝導を」という米国のひとりの物理学者の提唱にまで遡れる。1970年代にTTF-TCNQと呼ばれる1次元金属電子系をもつ有機導体が合成されたことが契機となり、物性物理がそれまで馴染みのなかった有機化学合成の世界と結びついた。これ以後の精力的な研究によって、いまでは分子性物質が物性物理の主要な役者のひとつとなるに至っている。

物性物理の世界において有機導体をもつ特徴は、物質がきわめて多様性に富んでいて多彩な物性が展開されること、および電子系が強い低次元性をもつとともに、初歩のバンド理論では無視される伝導電子間のクーロン相互作用が、電子系の振る舞いに大きな役割を演じることである。低次元性とクーロン相互作用は、物質が金属であるか絶縁体であるかを決める主要な要因であり、有機導体は物質の金属性と絶縁性を俯瞰できる系だと言える。

この講義ではまず、学部課程の物性物理ではあまり馴染みのない、有機導体の電子系の基本的性質を概観する。ついで、密度波、異方的超伝導、電荷秩序など、低次元性とクーロン相互作用に起因する具体的な物理を詳しく見ていく。最後に、素粒子のニュートリノに似た性質を持つ電子状態や、有機FET超伝導、強誘電性など、現在発展中のいくつかの話題を紹介する。

1. 有機導体とは

1.1 有機物質の多様性と柔らかさ

有機物質の特徴は、柔らかさ、物質の多様性、電子系の低次元性と電子間クーロン相関である。低次元性とクーロン相関については後で詳しく見ていくので、ここでは、多様性と柔らかさについて要点を述べておこう。

多様性

有機導体は分子を構造の単位としているので、新規分子の開発や既知分子の組み合わせの試みによって、きわめて多様な物質が作られる。分子の種類は、2009年夏の段階で5,000万種類を超えることが知られている。（過去の実績では、およそ10年で2倍に増えるように見える）。したがって、これらの分子を組み合わせることで実際に作ることができる物質も極めて多種であることが想像できる。有機超伝導体の例では、1980年の発見以来、百数十種類を超える超伝導物質が報告されている。

無機物質の開発・探索では、構成元素それ自身に手を加えることはできず、それらのさまざまな組み合わせを調べることになる。しかし有機物質では、構成分子を改変することができるから、可能性は無限であるとともに、試みるべきことも無限に多いと言えよう。

柔らかさ

有機物質は柔らかい。その原因は分子間結合がファンデルワールス結合などの弱い結合に担われているからであろう。電子物性において、物質の柔らかさは熱膨張率と圧縮率に現れる。

有機物質が熱膨張の意味で柔らかいという特徴は、電子状態に対して大きい役割を果たす。熱膨張率（線膨張率）を見ると、多くの無機固体では 10^{-5} K^{-1} 程度であるが、有機導体結晶では 10^{-4} と 1 桁大きい。熱膨張率が大きいから、物性の温度依存性の議論では定積条件の適否に注意を要する。力学的柔らかさの指標として、ヤング率はアルミニウムでは $6.8 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ 、鉄は 2×10^{11} であるが、有機物質、例えばエポキシ樹脂は 10^{10} 、ナイロンやポリエチレンはその 1/3 程度であり、やはり無機物質に比べて 1 桁柔らかいと言えよう。

柔らかい物質に対しては、比較的小さい圧力で大きい格子変形を起こすことができ、電子状態に大きい変化を起こすことが可能になる。これに着目して、図 1 のように前里・近藤らによって結晶を狙った方向にだけ圧縮する「1 軸性圧縮」の方法が開発されている。この方法による実験で、それまで謎であった電子状態相互の関係が明らかになるとともに、さまざまな新規な現象が発見されている。1 軸性圧縮の下では、常圧や静水圧では実現できない構造が生まれるから、多くの未知の現象が見つかる可能性がある。

さらに静水圧でも従来の圧力域を超えた「超高压」域での物性探索が進められている。2003 年に谷口・上床らによって、モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ が 8 GPa 級の超高压下において、有機導体として最高の臨界温度 14K の超伝導を生じることが発見された。

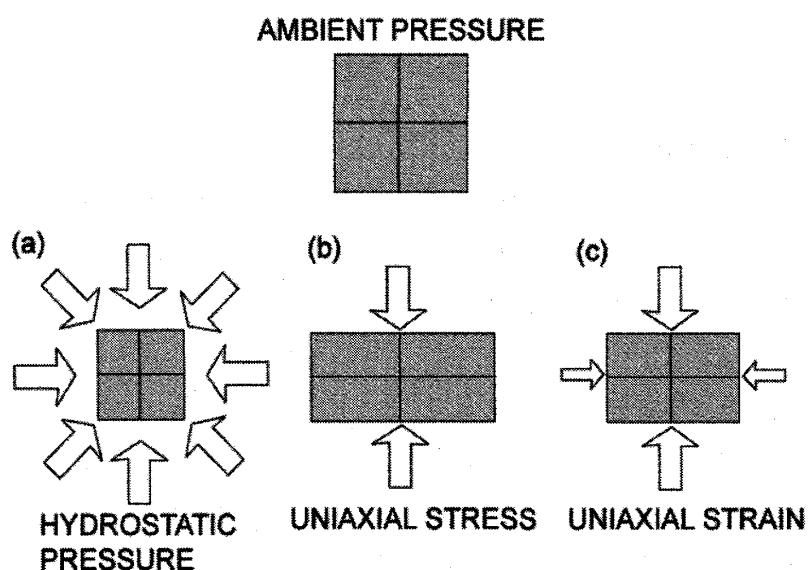


図1 さまざまな圧縮法

1.2 バンドの形成と低次元性

伝導電子の由来

電子物性から見た場合、有機導体の構造単位は分子である。分子の電子状態は、構成原子の電子状態の重ねあわせで作られ、「分子軌道」と呼ばれる。エネルギーの高い分子軌道の電子（多くの場合パイ電子）が、ちょうど金属ナトリウムの 3s 電子と同様に伝導電子となる。バンド論的には「分子」の存在を意識する必要はなく、1 分子が持つ多数の電子の大部分は、原子の内殻電子に相当して電子物性に顕に顔を出すことはない。

有機導体のバンド幅は 0.1eV のオーダーで概して狭い。これは格子定数が数 Å と大きく、また波動関数の重なりが小さいからである。バンドモデルとしては、強束縛モデルが適当である。伝導電子間のクーロン斥力に起因するクーロン相関を無視できないことが多いが、この問題は後で詳しく見ていくので、とりあえずクーロン相互作用は無視する。

電気抵抗の温度変化

電気抵抗率の温度依存性は、伝導電子の散乱機構を探る手がかりとなる。多くの有機導体で T^2 程度であり、電子-電子散乱などフォノン散乱以外の散乱機構が示唆される。ただし問題の理論的扱いでは、上述の定積条件に注意する必要がある。実際、1973 年に登場した最初の金属性有機導体 TTF-TCNQ では、各温度ごとに異なる圧力を加えて定積条件を作ると T^1 となった。

散乱機構とデバイ温度

分子性物質の格子には多様な光学フォノン分枝がある。特に、平板状分子の傾き振動（libration mode という）のエネルギーは 1meV 程度ときわめて小さい。極低温でもこれらのフォノンが存在するので、物性量がそれによる温度変化を見せることがあると考えられる。物質の柔らかさを反映してデバイ温度は 100K のオーダーで、無機物質の数分の一である。

低次元性

有機導体の電子はほぼ例外なく低次元性を持つ。構成分子が丸くなく、結晶が低い対称性（三斜，単斜）を持つことが多いからである。それはすなわち、電子の運動が異方性、換言すれば低次元性を持つことを意味する。一般的に言えば 1 次元系では低次元性が極端な形で現れるので、低次元性に起因する金属-絶縁体転移やこれに伴う密度波が生じることが多い。2 次元系では、電子の軌道運動に対する磁場の効果が現れるから、多彩な磁場効果が発見されており、その起因も詳しく解明されている。

以上のように、有機導体では他の物質系にはない特徴ある電子状態がたくさん発見されてきている。後に紹介するように、ときとして全く思いもよらない電子状態が見つかることもあり、有機導体にはまだまだ多くの未知の電子状態が潜んでいると思われる。

2. 低次元有機導体の電子状態

2.1 1次元性と密度波

低次元電子の不安定性と分極関数

1次元性を持つ電子の最大の特徴はフェルミ面が不安定であることで、具体的には、金属状態が不安定となってフェルミ準位にギャップを持つ絶縁体（真性半導体）状態に相転移を起こす。これを考察するには図2にグラフを示した「分極関数」 $\chi(Q)$ が良い見通しを与えてくれる。

$$\chi(Q) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{f_{k+Q} - f_k}{E_k - E_{k+Q}}$$

ここで、 E_k は波数 k の電子のエネルギー、 f_k はその電子のフェルミ分布関数である。分極関数 $\chi(Q)$ は、波数 Q の周期的ポテンシャル V_Q のもとで電子系が密度応答 ρ_Q をするときの比例係数（線形応答関数）である。つまり、 $\rho_Q = -\chi(Q) V_Q$ である。図2のように、1次元系では $Q = 2 k_F$ で応答が発散する。これは波長 $2\pi / 2 k_F$ のポテンシャルの下で、それと同じ波長の電子密度波が”自発的”に生じることを意味する。バンド描像で言えば、周期ポテンシャルによってフェルミ準位にギャップが現れることになる。 $Q = 2 k_F$ における分極関数の特異性は、上の式の和の中で分母がゼロになる項に起因すると考えてよかろう。その条件を考えると、図3のように、ある波数ベクトルだけ平行移動するときのフェルミ面の重なり合い（「ネスティング」）が特異性を決めると言える。

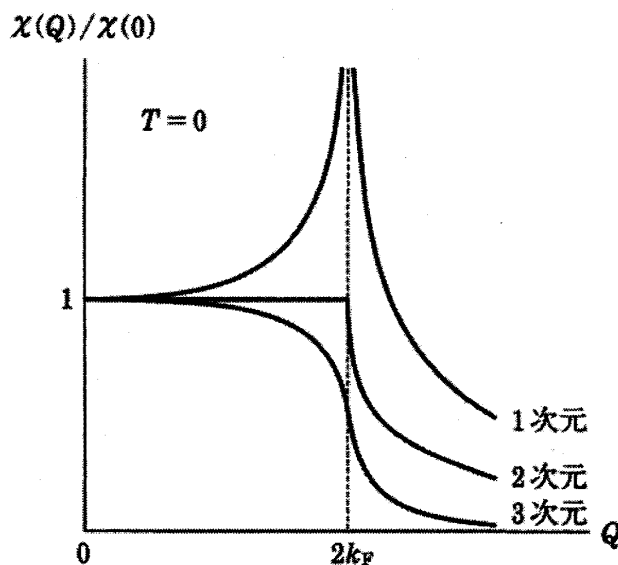


図2 絶対零度における分極関数

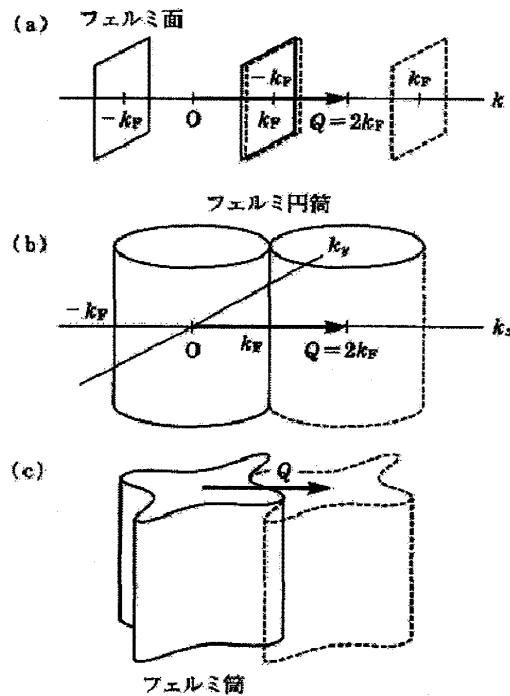


図3 さまざまなフェルミ面のネスティング。(a)純1次元フェルミ面, (b)純2次元等方的フェルミ面, (c)純2次元異方的フェルミ面。

1次元電子系が波数 $2k_F$ の密度応答をするとき、電子格子相互作用を介して格子振動がその影響を受け、波数の $2k_F$ の格子振動の振動数が著しく減少する。これを「巨大コーン異常」と呼ぶ。コーン異常が発散的に起こると、ついに波数 $2k_F$ の静的ひずみができ、これが再び電子系に波数 $2k_F$ の周期ポテンシャルを与える。格子ひずみの波と電子密度の波が強く相互作用しあい、「電荷密度波」という混成波状態ができる。格子には波数 $2k_F$ の周期構造（超格子）が生まれるから、ブリュアン域の大きさは $2k_F$ となる。電子系には新たなブリュアン域の端、つまり波数 $\pm k_F$ のところにギャップが生じる。このように、波数 $2k_F$ の周期的格子ひずみが生じて電子系のフェルミ面が消失することを「パイエルス (Peierls) 不安定性」と呼ぶ。

ここで電子間クーロン相互作用を取り入れると、図4に示すような「スピン密度波」が生じる。その機構は次のように考えられる。電子はフェルミ粒子だから、スピンの逆向きの2つの電子が同じ場所を占めることができる。しかし電子間クーロン相互作用があると、それらは互いを避けあって異なる場所を占めるはずである。このことを伝導電子の波に当てはめると、上向きスピンと下向きスピンの2種類の電子がそれぞれ同じ波長の密度波を作り、互いに半波長だけずれるならクーロンエネルギーは最小になると考えられる。このとき、互いにポテンシャル（交換相互作用磁場、あるいはクーロンポテンシャル）を及ぼしあうと考えられるから、上述の波数 $2k_F$ の不安定性が登場して図4のようなスピン密度波が生じる。

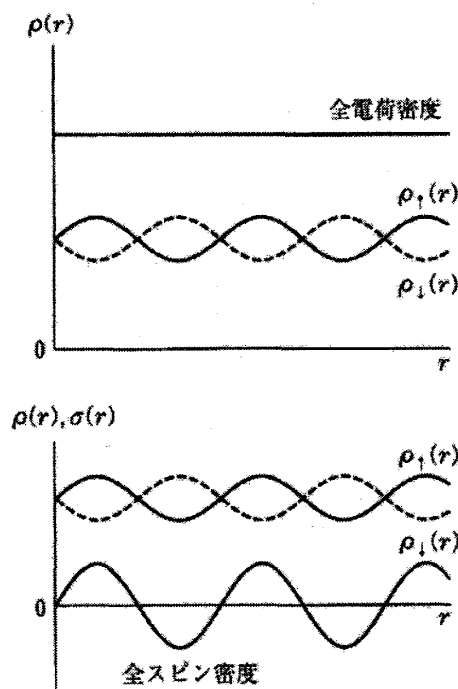


図4 電荷密度波とスピン密度波

密度波の波数が格子の逆格子ベクトルと簡単な整数比の関係にないとき、その密度波は不整合 (incommensurate) であるという。不整合密度波は絶対零度で完全格子の中を抵抗なしに滑ることができる。これは超伝導とは別のゼロ抵抗機構である。結晶中に不純物ポテンシャルがあれば、密度波はそれによって「ピン止め」されてゼロ抵抗で滑ることはできない。有限温度の現実の物質中では、あるしきい電場を越える電場のもとで本来のすべり運動をして電流を運ぶ。つまり非線形伝導が起こる。これらの機構は多彩な現象を生み出し、理論的にも詳しく研究されているが未解決の問題も多い。

2.2 2次元性と強磁場効果：角度依存磁気抵抗・量子ホール効果

低次元導体の電気伝導率

等方的3次元自由電子ガスモデルの電気伝導率 σ は、緩和時間を用いる簡単な扱いで $\sigma = n e^2 \tau / m$ と与えられる。ここで n は電子数密度、 m は電子質量、 τ は散乱緩和時間である。異方性のあるバンドでは、電気伝導率 σ はテンソルとなり、フェルミ面上の積分で次のように書くことができる。ここで v_{ki} はフェルミ面上で波数 k の電子の速度ベクトルの i 方向成分である。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{v_{ki} v_{kj}}{v_k} dS_F$$

角度依存磁気抵抗

1988年に、それまで知られていなかった「角度依存磁気抵抗（AMR または AMRO）」現象が梶田らと Kartsovnik らによってほとんど同時に発見された。山地、八木、長田らによる研究の結果、これは上述の電気伝導率の導出に、磁場によるローレンツ力を取り入れれば理解できるものであることがわかった。これを応用すると、金属電子系のフェルミ面の3次元形状と寸法を実験的に知ることができる。なお Yoshioka ら、McKenzie らの理論、長田らの実験によれば、AMR は3次元フェルミ面が存在しない場合にも、あたかも存在するかのごとく生じることが明らかになっている。

3次元フェルミ面が存在するとき、磁場の下での電気伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma_{ij} = 2e^2 \sum_k \left(-\frac{df_k}{dE} \right) v_{ki}(0) \int_{-\infty}^0 v_{kj}(t) e^{t/\tau} dt$$

この積分の意味するところは、波数 \mathbf{k} の状態に関して、フェルミ面の形状と磁場ベクトルの方向で決まるフェルミ面上の軌道に沿って、フェルミ速度 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ を τ 程度の時間にわたって平均することである。したがって図5の例のように、特定の方向の磁場の下で積分がゼロになることがあり、そのときは電気抵抗が発散する。

同様の機構によって、フェルミ面の形状に依存した多種多様な AMR が見られる。擬1次元電子系のフェルミ面では、長田らが発見した「整合性振動」、Danner と Chaikin らの「Danner-Chikin 振動」、吉野らの「第3角度効果」、花咲らの「小閉軌道効果」などが知られている。

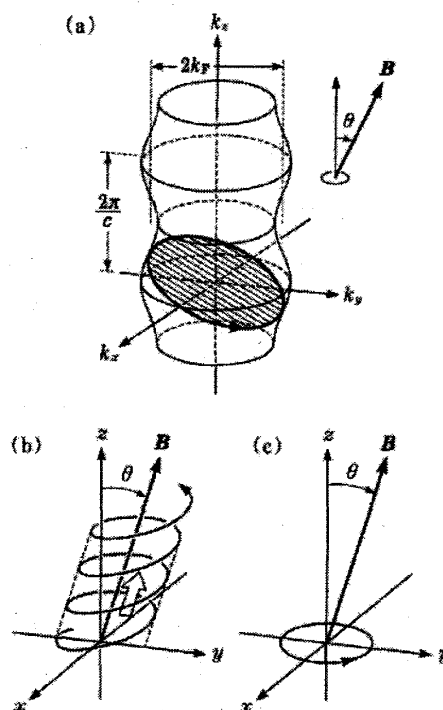


図5 ある磁場方位のもとでの波数空間および実空間における電子の軌跡。

2.3 クーロン相関と電荷秩序

電子のクーロン相関

金属伝導はバンド論で理解されるが、そこでは伝導電子間のクーロン相互作用が無視されていることが多い。ブロッホ電子の波動関数は空間に広く広がり、互いに重なり合っている。クーロン相互作用が大きいときは、多数の電子はフェルミ統計と与えられた密度にしたがって、それぞれ空間を”住み分ける”はずである。したがって、それぞれの電子の運動は互いに相関をもつ。これを電子の「クーロン相関」という。クーロン相関が強いときは、ブロッホ電子というよりは局在電子の描像が適当となる。ひとつの電子は周りの電子によるクーロン斥力のもとで動けなくなるから、系は絶縁体になる。電子相関の大きさは、クーロン相互作用エネルギーと運動エネルギー（バンド幅 W で代表される）の比で決まると考えられる。

ひとつのサイトに 2 電子が来るときに増加するクーロンエネルギーを「オン・サイトクーロンエネルギー」 U と呼び、隣り合うサイト（あるいはさらに遠方）に電子が来る場合のものを V で表す。 U/W が 1 より大きくて U が支配的なときの絶縁体状態をモット状態と呼び、何らかの条件の変化によってブロッホ電子から局在電子に状態を転じることをモット転移という。モット転移が起きやすい条件は、低次元であること、および電子の密度がサイトあたり 1 であることである。これは κ 相の BEDT-TTF 系伝導体でよく見られ、圧力などで U を変化させてモット状態から抜け出るときの超伝導などの電子状態に興味もたれている。

V が大きいときの絶縁体状態では、粒子性を強めた電子が規則構造を作ると考えられ、これを「ウィグナー結晶」と呼ぶ。これによって局在した電荷が、結晶学的には等価のイオンの価数を不均等にすることがある。これを（電荷不均等 charge-disproportionation, 電荷秩序 charge ordering）と呼び、以前から遷移金属化合物などでは知られている。 α 相の (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ や θ 相の多数の BEDT-TTF 系伝導体で電荷秩序が見られる。擬 1 次元有機伝導体 (TMTSF) $_2$ PF $_6$ でも、常圧・極低温で $2k_F$ SDW が生じているとき、小振幅の $2k_F$ CDW が共存することが発見されており、その CDW は電荷秩序によるものと考えられる。

なおクーロン相関がなくても、同じ種類の原子や分子が結晶学的に非等価な位置にあるなら、電子に対するポテンシャルが異なるから、それらの価数が異なってもよい。これを charge-disproportionation と呼ぶこともあるので、注意を要する。

2.4 超伝導：異方的超伝導と磁場有機超伝導

第一世代の有機超伝導体

1979 年に、Bechgaard, Jérôme らによって、擬 1 次元性を持つ (TMTS) $_2$ PF $_6$ が 5 kbar 程度の静水圧下で超伝導を示すことが発見された。図 6 にその結晶構造を示す。その後、AsF $_6$ などさまざまなアニオンの結晶で超伝導が発見され、Cl $_4$ では常圧下で超伝導が見つ

った。これら TMTSF 系超伝導の臨界温度は 1 K 程度である。

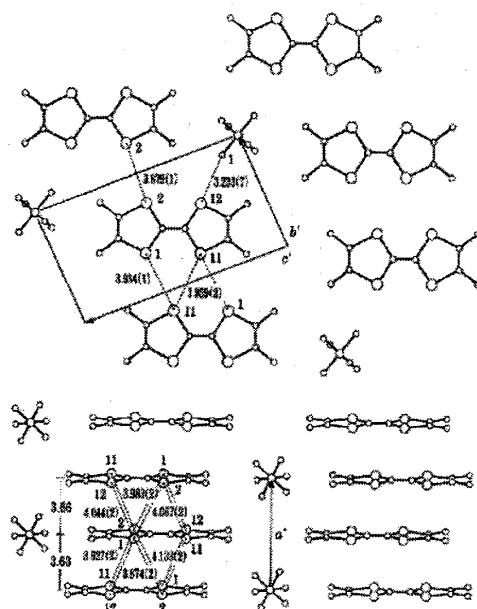


図6 最初の有機超伝導体(TMTSF)₂PF₆の結晶構造。上は 1 次元軸に沿って見た図, 下は分子柱を横から見た図。

TMTSF 系超伝導体は特異な温度－圧力－磁場相図を持つことが明らかになった。低圧－低磁場では電子系の次元性とクーロン相互作用に起因する SDW が生じる。高圧によって次元性を高めると SDW が抑制されて超伝導が現れる。ところが強磁場を加えると、超伝導が破れた後に（磁場誘起）SDW が現れる。これは、磁場によって電子系の次元が実効的に下げられた結果だと理解されている。

第二世代の有機超伝導体

1984 年に Yagubskii, Shibaeva らによって擬 2 次元性を持つ β -(BEDT-TTF)₂I₃ の超伝導が発見され、これ以後、100 種類を超える超伝導体が合成されたが、それらの臨界温度は 10 K 程度である（現在の最高は 14K）。BEDT-TTF 系物質には多彩な多形がある。代表例として κ 型の構造を図 7 に示す。

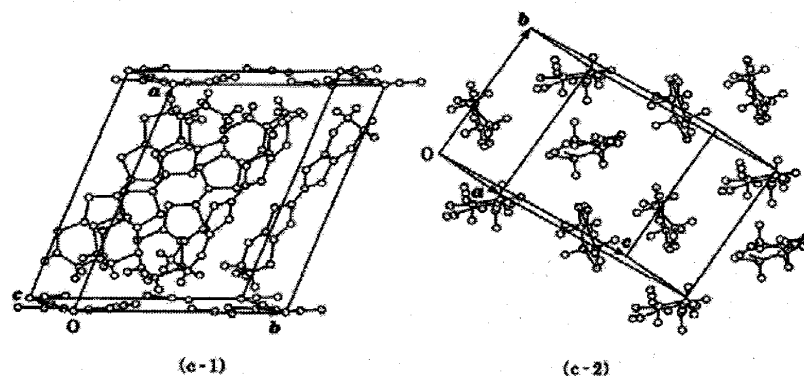


図7 擬 2 次元有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の結晶構造

異方的超伝導

有機超伝導体には、酸化物高温超伝導体と同様に「異方的超伝導」が見られる。異方的超伝導とは、クーパー対の波動関数が球対称性を持たないことである。別の見方をすると、電子対の引力ポテンシャルが球対称性を持たないとも言える。超伝導ギャップが電子系のフェルミ面の場所によって異なる大きさを持ち、ギャップがゼロになる箇所もある。このような対形成が起こる原因は電子間クーロン斥力にあるとされ、クーパー対の引力機構が在来フォノンではなく、スピン揺らぎによってもたらされると理解されている。

(TMTSF)₂PF₆のような系では、クーロン斥力と次元性によってSDWが生じ、反強磁性が現れる。これはいわば非局在性が高いバンド電子の反強磁性である。κ相BEDT-TTF系物質ではクーロン斥力の役割がさらに大きいようで、後述のモット転移が生じて系は絶縁体になり、局在スピンの反強磁性が現れる。いずれの系でも適当な圧力を加えると金属性が現れ、低温で異方的超伝導が出現すると考えられる。

超伝導状態の物質に対し、STM（走査トンネル顕微鏡）を用いたトンネル分光測定を行った結果、フェルミ面上で超伝導ギャップがゼロの方向があることが発見され、この超伝導がd波対称性を持つことが示唆された。ただし、トンネル分光の実験は必ずしも疑問の余地なく完結したというわけではない。超伝導ギャップの有無とその方向は、磁場下の熱伝導測定によっても調べられる。実験の結果、やはりd波対称性を持つことが結論されるが、引力機構がスピン揺らぎではなく、電荷揺らぎにある可能性が指摘されている。さらに(TMTSF)₂ClO₄では、超伝導状態でも磁化率が減少しないことが発見され、クーパー対がp波対称性を持つとともに、スピン3重項状態にあることが報告されている。(原理的に同様の3重項超流動は以前から³Heで知られていたが、3重項超伝導は1994年に前野らによってSr₂RuO₄で発見された)。

磁場誘起超伝導

ほとんどの物質の超伝導は、クーパー対が合成スピン0の1重項状態にあり、磁場で容易に破壊される。上述のp波超伝導はその例外であると考えられる。ところが、ある大きさの磁場範囲でだけ生じる超伝導が発見された。この物質にはFe³⁺の5/2のスピンが存在するので通常の超伝導は生じにくい。しかし、それらのスピンは結晶格子の中で伝導電子とは異なる空間に存在する。そのため、強磁場で整列したスピンが作る内部磁場（交換磁場）が、伝導電子が運動する領域では外部磁場と逆向きになり、外部磁場を打ち消すため超伝導が誘起されと考えられている。

3. 最近の発展

3.1 ゼロ質量のディラック型電子状態

上の2.3で紹介した電荷秩序系α-(BEDT-TTF)₂I₃に静水圧を加えると、135Kでの電荷秩序による金属-絶縁体転移が抑制される。このとき、電気伝導率が室温から低温までほぼ一定の値を保つことが、梶田らによって以前から発見されていた。

電気伝導率は一般にキャリア密度と易動度の積に比例する。したがって電気伝導率が温度に依存しないということは、キャリア密度と易動度の積が温度変化をしないということの意味するが、そのような電子状態はどんなものだろうか？

この謎の電子状態が、ゼロ質量の「ディラック型電子状態」という極めて珍しいものであることが小林（晃人）、片山らによって理論的に指摘された。彼らは近藤らの構造解析データをもとにして電子状態を計算して次の結論を得た。図8のように、適当な静水圧下ではフェルミ準位にブリュアン域の中のただ1点（ディラック点と呼ばれる）が載り、2次元電子系の分散関係はその点を頂点として共有する2つの円錐（ディラックコーンと呼ばれることがある）で表される。この分散関係では、光子のようにエネルギーが運動量に比例する。

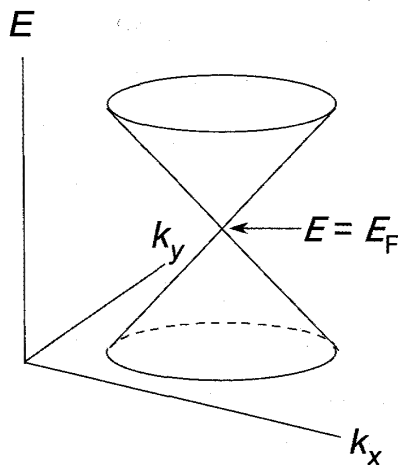


図8 質量のない粒子のディラック型分散関係

このような分散関係は相対論的粒子の分散関係 $E = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}$ として知られており、電子などに対する相対論的量子論のディラック方程式で扱われている。今の場合 m がほとんど0と考えられる。この分散関係は上限速度 c をもつ相対論的粒子のものであり、 c が光速ならば、電子など質量（いわゆる静止質量） m をもつ粒子の分散関係を表す。（ニュートリノでは m が極めて小さいがゼロではないと考えられることが実験でも発見され、研究が進められていることは周知の通り）。今の場合、固体中のプロホ電子にこのような振る舞いが見つかったわけで、 c は通常のパンド電子の速度（光速の 1/10）程度であり、また m が有限であるかどうかは今後の問題である。

この特異な電子状態は、すでにグラフェンと呼ばれるグラファイト 1 層のなかの電子状態で発見されて研究が進められているが、グラフェンとの相違点は、まず第一にブリュアン域におけるディラック点の場所である。今の場合ディラック点がブリュアン域の一般点にあり、したがってたとえば圧力などによって構造パラメタを変化させると、ディラック点はブリュアン域の中で動き回る。しかしグラフェンでは、ディラック点は結晶の対称性から決まる特定の点にある。第二には、分散関係の円錐（ディラックコーンと呼ばれる）の軸が 2 次元面に対して傾いていることである。したがって、ある方向の正の向きの速度

と負の向きの速度が著しく異なっている。

この分散関係は、いわばゼロギャップ半導体のものであるが、ギャップが本当にゼロであるかどうか（つまり、質量がゼロであるかどうか）は、現在、詳細な研究が進められている。また、磁場のもとで量子化されたランダウ準位のひとつはちょうどフェルミ準位に載るという特徴がある。さらに、ホール効果や軌道反磁性に現れる特異な性質なども精力的に調べられている。

3.2 FET 超伝導と新規有機超伝導物質

岩佐らによって 2008 年に、電界効果トランジスタ (FET) の原理を用いた臨界温度 15K 程度の超伝導の発見が報じられた。FET では、ゲート電極によって半導体 (絶縁体) の表面に電荷の層を作り、その電荷の流れに半導体機能を担わせる。この電荷層は 2 次元電子系だから、そこに超伝導を期待することができる。しかし、超伝導を期待できるほどの高密度の電子系を作るには、ゲート電極による電場が極めて強くなければならない。ゲート電極とシリコン半導体の間にシリコン酸化物の絶縁層をつくるという通常の FET 技術では、絶縁層が絶縁破壊を起こしてしまう。

これを克服するために、岩佐らは電解質を絶縁層とすることにより、電気二重層効果によって強い電場を作ること成功し、アンダーソン局在による絶縁体 ZrNCl の表面電荷層によって臨界温度 15K 程度の超伝導を生み出すことに成功した。 ZrNCl に Li を 5% 程度添加すると金属性を示し、やはり臨界温度 15K 程度の超伝導が生じる。FET 表面層の超伝導をバルク超伝導との関係などに興味をもたれる。また、電解質を絶縁層とする手法によって、今後、さまざまな母体物質で FET 超伝導が発見されることが期待される。

バルク超伝導物質の新顔は、5 個のベンゼン環がジグザグにつながったピセン (picene) である。ピセンに K あるいは Rb を添加すると、たとえば K_3Picene 程度の組成比で臨界温度 20K 程度の超伝導が生じることが久保園らによって発見された。この物質は、その母体となる有機分子が従来の有機超伝導体とはまったく異なっており、5 個のベンゼン環という単純な構造を持っている。現在、精力的に研究が進められているが、K や Rb を添加したときの物質構造もまだ解明途上にある。

3.3 有機室温強誘電体

分子性強誘電体は、近い将来のエレクトロニクスやオプトエレクトロニクスにとって魅力的なデバイスであり、室温で機能する強誘電体の研究が進められている。堀内らはピラジンと呼ばれる一連の分子を用いた強誘電体の合成に成功した。強誘電キュリー温度は 400K 程度以上で十分に高く、抗電場は 4kV/cm 程度で小さいので分極反転の制御がたやすい。中性-イオン性転移と視点からの基礎研究も進められている。

3.4 新規有機導体

単一成分有機導体

1973年のTTF-TCNQの登場以来、有機導体は電荷移動が伴う2成分以上の系であった。しかし、ナトリウムや金などのように、単一成分であってもバンド構造次第では金属性バンドが現れてよい。このことを実証したのは小林（昭子）らの[Au(tmdt)₂]の合成の成功である。これによって、物質開発の世界は一段と広がった。

自己ドーピングによる有機導体

新たな発想に基づく導体の開発も進められている。小林（由佳）らはTTF分子に伝導電子を持たせる方法として、TTF-COO⁻·NH₄⁺塩においてTTF分子の中央の2重結合にNH₄⁺のプロトンの水素結合性を持ち込むことに成功した。この物質は電荷移動塩でもイオンラジカル塩でもない、あらたな伝導電子生成機構による導体である。

全般にわたる参考書

"Organic Superconductors", Ishiguro, Yamaji, Saito (Springer, 1998).

「低次元導体」, 鹿兒島誠一編著（裳華房, 2000）

Review 論文集

Chemical Reviews, **104** (2004)

J. Phys. Soc. Jpn. **75**, No.5 (2006)